

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2003051338
PUBLICATION DATE : 21-02-03

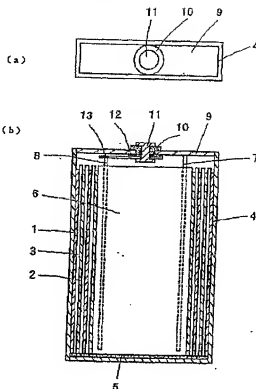
APPLICATION DATE : 06-08-01
APPLICATION NUMBER : 2001237469

APPLICANT : UBE IND LTD;

INVENTOR : UEKI AKIRA;

INT.CL. : H01M 10/40 H01M 4/62

TITLE : NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous secondary battery having high safety to an overcharge and excellent high-temperature storage characteristics.

SOLUTION: In this nonaqueous secondary battery with a positive electrode, a negative electrode and an electrolyte, the electrolyte contains an aromatic compound (A) wherein an alkyl group is bonded to a benzene ring, and an aromatic or heterocyclic compound (B) oxidized at an electric potential lower than the aromatic compound (A). The content of the compound (B) is 0.5-10 wt.% to the content of the aromatic compound (A). Preferably, the content of the aromatic compound (A) in the electrolyte is 1-10 wt.%. In the nonaqueous secondary battery, a carbon material is used as a conductive auxiliary of the positive electrode, and preferably, its amount in a positive electrode mixture is 1-5 wt.%. Preferably, the nonaqueous secondary battery is applied to a square battery or a laminate battery.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-51338
(P2003-51338A)

(43) 公開日 平成15年2月21日 (2003.2.21)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	P I	テラ-ド ⁷ (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A 5 H 0 2 9
4/62		4/62	Z 5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数7 ○ L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2001-237466(P2001-237466)	(71) 出願人	000003810 日立マクセル株式会社 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号
(22) 出願日	平成13年8月6日 (2001.8.6)	(71) 出願人	00000206 宇部興産株式会社 山口県宇部市大字小串1978番地の96
		(72) 発明者	喜多 剛次 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
		(74) 代理人	100078054 弁理士 三輪 敏雄

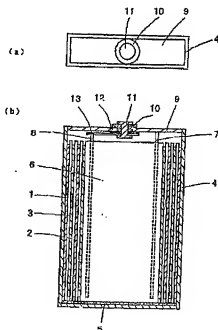
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水二次電池

(57) 【要約】

【課題】 過充電の安全性が高く、かつ高温貯蔵特性が優れた非水二次電池を提供する。

【解決手段】 正極、負極および電解質を有する非水二次電池において、上記電解質中にベンゼン環にアルキル基が結合した芳香族系化合物(A)と上記芳香族系化合物(A)より低い電位で酸化される芳香族系または複素環系化合物(B)を含有させ、上記化合物(B)の含有量を上記芳香族系化合物(A)の含有量に対して0.5重量%以上10重量%以下にする。上記芳香族系化合物(A)の電解質中の含有量としては1重量%以上10重量%以下が好ましく、また、上記非水二次電池においては、正極の導電助剤として炭素材料を用い、その正極合剤中の量を1重量%以上5重量%以下にすることが好ましい。そして、この非水二次電池は角形電池またはラミネート電池に適用することが好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極および負極を有し、電解質中にベンゼン環にアルキル基が結合した芳香族系化合物(A)と上記芳香族系化合物(A)より低い電位で酸化される芳香族系または複素環系化合物(B)を含有し、上記化合物(D)の含有量が上記芳香族系化合物(A)の含有量に対して0.5重量%以上10重量%以下であることを特徴とする非水二次電池。

【請求項2】 ベンゼン環にアルキル基が結合した芳香族系化合物(A)の電解質中の含有量が1重量%以上10重量%以下である請求項1記載の非水二次電池。

【請求項3】 正極の導電助剤として炭素材料を用い、その正極合剤中の量が1重量%以上5重量%以下であり、ベンゼン環にアルキル基が結合した芳香族系化合物(A)のベンゼン環に結合した炭素が水素を有することを特徴とする請求項1または2記載の非水二次電池。

【請求項4】 電解質中にイオウ化合物を含有することを特徴とする請求項1記載の非水二次電池。

【請求項5】 電解質中にベンゼン環にアルキル基が結合した芳香族系化合物(A)が3重量%以上7重量%以下で含有され、上記芳香族系化合物(A)より低い電位で酸化される芳香族系または複素環系化合物(B)が上記芳香族系化合物(A)に対して1重量%以上5重量%以下で含有されていることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の非水二次電池。

【請求項6】 電池が角形電池であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の非水二次電池。

【請求項7】 電池がラミネート電池であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の非水二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水二次電池に関し、さらに詳しくは、過充電時の安全性が高く、かつ高温貯蔵特性が優れた非水二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 リチウムイオン電池に代表される非水二次電池は、高電圧、高エネルギー密度であることからその需要がますます増えている。しかし、高エネルギー密度になるにつれて安全性が低下していくため、安全性の向上も高エネルギー密度の電池ではより必要になる。また、通常の安全対策ではエネルギー密度が低下する傾向にあるため、エネルギー密度を維持した状態で安全性を向上させる方法の出現が要望されている。

【0003】 上記のような要望に応えるべく、これまでも、高電圧で重合し過充電時の安全性を向上させる化合物としてビフェニル(特開99-171840号公報)やシクロヘキシルベンゼン(特開2001-015155号公報)が提案されている。これらの添加剤は過充電時にガスを発生して電流遮断弁を作動させやすくなることによって安全性を確保するものである。

【0004】 しかしながら、角形電池では、通常、電流遮断弁が設置されていないため、それらの添加剤による安全性向上効果は十分に満足すべきものとはいえない。例えば、本発明者らが検討したところ、少量つまり2重量%程度の添加では過充電時の安全性を向上させる効果が少なく、また、充電状態では添加剤のもの安定性が充分でないため、電池を高温で長時間放置しておく、正極と電解液溶媒とが反応して電解液溶媒が分解し、その電解液溶媒の分解によって発生するガスにより電池に膨れが生じるという問題が現れていた。

【0005】 上記のように電解液の分解が生じ、電池内部にガスが発生した場合、筒形電池では外装材としての電池ケースの耐圧性が優れているので、電池内圧の上昇でとどまるものの、角形電池やラミネート電池(アルミニウム箔などの金属箔を芯材とするラミネートフィルムを外装した電池)では、外装材の耐圧性が充分でないため、電池にふくれ(膨れ)が生じて、電池の外形寸法が変化し、そのため電池が所定のスペース内に収まりづらなくなったり、外観を損なうことになる。したがって、貯蔵時のガス発生が少なく、かつ過充電時の安全性を向上できる手段の確立が望まれる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記のような非水二次電池における問題を解決し、過充電時の安全性が高く、かつ高温貯蔵時のガス発生が少なく、高温貯蔵特性が優れた非水二次電池を提供できることを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、電解質中にベンゼン環にアルキル基が結合した芳香族系化合物(A)と上記芳香族系化合物(A)より低い電位で酸化される芳香族系または複素環系化合物(B)を含有させ、かつ上記化合物(B)を芳香族系化合物(A)に対して0.1重量%以上10重量%以下の割合で含有させることによって、上記課題を解決したものである。

【0008】 また、本発明においては、正極の導電助剤として炭素材料を用い、その正極合剤中の量が1重量%以上3重量%以下にすること、ベンゼン環にアルキル基が結合した芳香族系化合物(A)のベンゼン環と結合した炭素が水素を有していること、電解質中にイオウ化合物を含有していること、ベンゼン環にアルキル基が結合した芳香族系化合物(A)が3重量%以上7重量%以下で電解質中に含有され、上記芳香族系化合物(A)より低い電位で酸化される芳香族系または複素環系化合物(B)が上記芳香族系化合物(A)に対して0.1重量%以上5重量%以下で含有されていること、非水二次電池が角形電池であるか、またはラミネート電池であることなどを好ましい形態とする。

【0009】

【発明の実施の形態】 本発明においては、電解質中にベ

ベンゼン環にアルキル基が結合した芳香族系化合物(A)と上記芳香族系化合物(A)より低い電位で酸化される芳香族系または複素環系化合物(R)を含有していることが必要であるが、上記芳香族系化合物(A)としては、例えば、シクロヘキシルベンゼン、イソプロピルベンゼン、n-ブチルベンゼン、オクチルベンゼン、トルエン、キシレン、それらの誘導体などが挙げられるが、特にベンゼン環と結合した炭素が水素を有するシクロヘキシルベンゼンやその誘導体などが過充電時の安全性を向上させることから好ましい。また、アルキル基はある程度長く(炭素数4以上)、分岐構造などで立体的にかさばる構造であることが好ましく、このような芳香族系化合物(A)の中では、特にシクロヘキシルベンゼンやその誘導体などが好ましい。

【0010】上記芳香族系化合物(A)の電解質中の含有量としては、1重量%以上が好ましく、3重量%以上がより好ましく、4重量%以上がさらに好ましく、また、10重量%以下が好ましく、7重量%以下がより好ましく、6重量%以下がさらに好ましい。すなわち、上記芳香族系化合物(A)の電解質中の含有量を上記のように1〜10重量%の範囲にすることによって、高温貯蔵による電池の腐れを抑制しながら安全性を向上させることができる。特に上記芳香族系化合物(A)の電解質中の含有量が3重量%以上になると安全性が大きく向上する。

【0011】また、上記化合物(B)は上記芳香族系化合物(A)より低い電位で酸化される芳香族系または複素環系化合物であるが、この化合物(B)としては、例えば、芳香族系化合物(A)がシクロヘキシルベンゼン、イソプロピルベンゼン、n-ブチルベンゼン、オクチルベンゼン、トルエン、キシレンのいずれかである場合、ビフェニル、ジフェニルメタン、ジフェニルエーテル、ナフタレン、フランなどが挙げられ、特に芳香族環を有するものが好ましく、とりわけビフェニルが好ましい。この化合物(B)の芳香族系化合物(A)に対する割合は10重量%以下であることが必要であり、5重量%以下が好ましく、2、5重量%以下がより好ましく、また、0、5重量%以上であることが必要であり、1重量%以上が好ましく、2重量%以上がより好ましい。この化合物(B)の作用については、現在のところ必ずしも明確ではないが、以下のように推定される。すなわち、化合物(B)を芳香族系化合物(A)に対して少量混合することで充電時に芳香族系化合物(A)より先に正極の活性部位と反応して、正極の活性部位を一部封鎖させるとともに、正極の表面に薄い皮膜を形成することによって、芳香族系化合物(A)の正極上での反応を調整するので、電池が腐れるのを抑制できるものと考えられる。化合物(B)が芳香族系化合物(A)に対して多くなると、化合物(B)も電池の腐れに影響を及ぼすことになるので、前記のように芳香族系化合物(A)に対

して10重量%以下であることが必要である。化合物(B)が少なすぎると正極の活性部位の封鎖が不十分になったり充分な膜の形成ができなくなるため、ある程度の量が混合されていることが必要であり、そのため、前記のように芳香族系化合物(A)に対して0、5重量%以上であることが好ましい。

【0012】本発明において、電解質としては、液状電解質、ゲル状電解質のいずれも用いることができるが、本発明の効果は、一般に電解液と呼ばれている液状電解質を用いる場合に特に顕著に発現するので、この液状電解質について「電解液」という表現で詳細に説明する。

【0013】電解液としては、有機溶媒にリチウム塩などの電解質塩を溶解させることによって調整した非水系の電解液が用いられるが、その有機溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの炭酸エステルや、γ-ブチロラクトン、酢酸メチルなどのエステル類などを用いることができる。また、それ以外に、1、3-ジオキソラン、1、2-ジメチルキサンなどのエーテル類、スルホランなどの硫黄化合物、含窒素化合物、含硫化合物、含フッ素化合物、含リン化合物などの有機溶媒を単独または2種以上混合して用いることができる。

【0014】電解液の調整にあたって、有機溶媒に溶解させる電解質塩としては、例えば、 $LiPF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ などの $LiC_nF_{2n+1}SO_3$ ($n \geq 1$)、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $(C_6F_{13}SO_2)_2NLi$ ($m, n \geq 1$)、 $(RfOSO_2)_2NLi$ (Rf は炭素数が2以上のハロゲンを含むアルキル基であって、 Rf は同一であってもよいし、異なるものであってもよいし、 Rf 同士が互いに結合していてもよく、例えばポリマー状に結合していてもよい。この Rf がポリマー状に結合したものとすれば、例えば、 $(CH_2)_4(CF_2)_4C_2H_5OSO_2N$ (Li) SO_3O (n は整数)がある)などをそれぞれ単独で用いることができるし、また、2種以上を併用することができるが、特に $LiPF_6$ や炭素数2以上の含フッ素有機リチウム塩などが好ましい。そして、これらの電解質塩は前記有機溶媒に通常0、1〜2mol/l程度溶解させることが好ましい。

【0015】ゲル状電解質は、前記電解質をポリマーでゲル化したものに相当するが、その電解液のゲル化にあたっては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキサライド、ポリアクリルニトリル、フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体などの電解液のポリマーを用い、その直鎖状のポリマーを架橋することにより電解液に溶解させた後、冷却することによって電解液をゲル化する方法や、紫外線などの活性光線で重合可能なモノマーやポリマーなどを電解液に溶解させ、その

モノマーやプレポリマーなどを溶解させた電解液に活性光線を照射することによりモノマーやプレポリマーなどをポリマー化し、そのポリマーによって電解液をゲル化する方法などが採用される。

【0016】また、電解質中にイオウ化合物を含有させておくこと、電池の膨れをより少なくすることができることから好ましい。上記イオウ化合物としては、特に一〇 S_2 一結合を有するものが好ましく、そのようなイオウ化合物の具体例としては、例えば、1, 3-プロパンスルホン、メチルエチルスルフォネート、ジエチルスルフェートなどが挙げられ、特に1, 3-プロパンスルホンが好ましい。そして、このイオウ化合物の電解質中の含有量としては、0.5重量%以上が好ましく、1重量%以上がより好ましく、また、10重量%以下が好ましく、5重量%以下がより好ましい。

【0017】本発明において、正極活物質としては、例えば、 LiCoO_2 などのリチウムコバルト酸化物、 LiMn_2O_4 などのリチウムマンガノ酸化物、 LiNiO_2 などのリチウムニッケル酸化物、 LiNiO_2 のNの一部をCで置換した $\text{LiCo}_2\text{N}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)、酸化マンガノ、五酸化バナジウム、クロム酸化物などの金属酸化物や、二硫化チタン、二硫化モリブデンなどの金属硫化物が用いられるが、特に LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiCo}_2\text{N}_{1-x}\text{O}_2$ などのように充電されたときに正極の間隔電圧が1.1基準で4.2V以上を示すリチウム複合酸化物が好ましく、特に1.1基準で4.9V以上を示すリチウム複合酸化物が好ましい。

【0018】正極の作製にあたって、上記正極活物質以外にも、導電剤とバインダーが用いられるが、その導電剤としては、種々のものを用いる得る。特に炭素材料を用い、その正極合剤（つまり、正極活物質と導電剤とバインダーとの混合物）中の量を5重量%以下にすることが好ましい。これは正極合剤における導電剤としての炭素材料の量が5重量%より多くなると、充電状態で電解液溶液との反応によりガスが発生するおそれがあるからであり、そのため、導電剤としての炭素材料の量は、正極合剤中で3重量%以下にすることがより好ましく、2.5重量%以下とすることがさらに好ましく、また、少なすぎると正極の導電性が低下して電池特性を低下させる傾向があるので、1重量%以上が好ましく、1.5重量%以上がより好ましく、2重量%以上がさらに好ましい。

【0019】そして、この正極の導電剤の炭素材料としては、特に限定されることはないものの、結晶性の低いカーボンブラックを用いると高温貯蔵時の電池の膨れを抑制できることから好ましく、また、この結晶性の低いカーボンブラックに結晶性の高い黒鉛を一部併用すると導電性が向上し、導電剤の使用量を低減できることから好ましい。このように、導電剤として結晶性の低

いカーボンブラックと結晶性の高い黒鉛とを併用する場合、結晶性の低いカーボンブラックの量を全導電剤中の50重量%以上にすることが好ましく、70重量%以上にすることがより好ましく、また、95重量%以下にすることが好ましく、80重量%以下にすることがより好ましい。

【0020】また、正極を作製するに当たり、バインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリル酸、スチレンブタジエンゴム、フッ素ゴムなどを用いることができる。

【0021】正極は、上記正極活物質に導電剤やバインダーなどを加えて混合して正極合剤を調整し、その正極合剤を溶剤に分散させて正極合剤含有ペーストを調整し（バインダーはあらかじめ溶剤に溶解または分散させておいてから、正極活物質や導電剤などと混合してもよい）、その正極合剤含有ペーストをアルミニウム箔などからなる正極集電体に塗布し、乾燥して正極合剤層を形成し、必要に応じて加圧して調厚する工程を経ることによって作製される。ただし、正極の作製方法は、上記開示のものに限られることなく、他の方法によってもよい。

【0022】負極には、その活物質として、炭素材料またはLi挿入可能な材料などが用いられるが、その炭素材料としては、例えば、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物の炭化体、メソカーボンマイクロビーズ、炭素繊維、活性炭、グラファイト、炭素コロイドなどが好適に用いられ、また、Li挿入可能な材料としては、Liが挿入可能な金属酸化物や金属硫化物などが挙げられ、そのLiが挿入可能な金属酸化物としては、例えば、スズやシリコンを含む金属酸化物（例えば、 SnO_2 、 SiO_2 など）などが好適に用いられる。

【0023】負極は、上記負極活物質に前記正極の場合と同様のバインダーや必要に応じて導電剤などを加えて混合して負極合剤を調整し、その負極合剤を溶剤に分散させて負極合剤含有ペーストを調整し（バインダーはあらかじめ溶剤に溶解または分散させておいてから負極活物質などと混合してもよい）、その負極合剤含有ペーストを負極集電体に塗布し、乾燥して負極合剤層を形成し、必要に応じて加圧して調厚する工程を経ることによって作製される。ただし、負極の作製方法は、上記開示のものに限られることなく、他の方法によってもよい。

【0024】正極や負極の作製にあたって用いる集電体としては、アルミニウム、銅、ニッケル、ステンレス鋼などの箔、パンチングメタル、銅、エキスパンドメタルなどを挙げられるが、正極集電体としてはアルミニウム箔が特に好適に用いられ、負極集電体としては銅箔が特に好適に用いられる。

【0025】前記正極と負極は、通常、その間にセパレータを介させて巻回して巻回構造の積層体になり、

折り曲げや複数層の積層などによって積層体になれるが、高容量化を図るためには、前記電極積層体の単位体積当りの放電容量は $130\text{mAh}/\text{cm}^3$ 以上であることが好ましい。本発明において、電極積層体の体積とは、正極、負極およびセパレータを折り曲げもしくは積層したものを正極、負極およびセパレータを巻回したものの断面積（ただし、タブなどを取り付けているものにおいては、そのタブなどの断面積も含む）であって、後者のように巻回したものにあっては、巻回に際して使用した軸に基づく巻回体中心部の透孔などは体積としては含まない。要は正極、負極およびセパレータなどが占める体積であって、これら3つの体積は電池の容量を決定する重要な要因であり、電池の大きさにかかわらず、電極積層体の単位体積当りの放電容量（放電容量/電極積層体の体積）を計算することによって、電池の容量密度を比較することができる。また、ここでいう放電容量とは、その電池の標準使用条件で充電させた場合の放電容量である。なお、標準使用条件とは、 25°C において1C（その電池を1時間で放電できる電流）で4.2Vに達するまで充電し、4.2Vに達した後は、4.2Vの定電圧で2.5時間充電し、その充電後、0.2Cで2.75Vまで放電を行うことを意味し、そのときの放電容量を測定し、電極積層体の単位体積当りの放電容量を求める。そして、より高容量化を図るという観点からは、電極積層体の単位体積当りの放電容量は $140\text{mAh}/\text{cm}^3$ 以上がより好ましく、 $150\text{mAh}/\text{cm}^3$ 以上がさらに好ましい。

【0026】本発明の非水二次電池の形態は、特定のものに限られることがないが、本発明は、従来技術では電池割れが生じやすい角形電池やラミネート電池においても、その高温貯蔵による電池割れを抑制することができるので、本発明は、角形電池やラミネート電池に適用する場合に、その効果を顕著に発現する。

【0027】

【実施例】つぎに、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0028】実施例1

まず、LiPF₆をエチレンカーボネートに溶解させたのち、メチルエチルカーボネートを加えて混合し、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとの体積比が1:2の混合溶媒にLiPF₆を $1.2\text{mol}/1$ 相当量溶解させ、さらに添加剤としてシクロヘキシルベンゼンを全体重の4重量%、ビフェニルを全体重の0.1重量%および、3-プロパンスルトンを全体重の2重量%になるように加えて溶解させ、上記添加剤を含有する電解液を調製した。なお、上記ビフェニルの含有量はシクロヘキシルベンゼンの含有量に対して2.5重量%であった。

【0029】正極の作製にあたっては、LiCoO₂ 9

3、5重量部にカーボンブラック2重量部と黒鉛（ロンザ社製KS-6（商品名））0.5重量部を加えて混合し、得られた混合物をあらかじめポリフッ化ビニリデン溶液に加えて混合して正極合剤含有ペーストを調製した。得られた正極合剤含有ペーストを厚さ $15\mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる正極集電体の両面に均一に塗布し（ただし、作製後の正極をセパレータを介して負極と巻回した巻回構造の電極積層体において、負極と対向しない最内周部の内面側となる部分には正極合剤含有ペーストを塗布しなかった）、乾燥して正極合剤層を形成し、その後、ローラプレス機により加圧して調平した後、所定大きさに切断し、リード体を溶接して、帯状の正極を作製した。なお、上記正極合剤中における導電助剤（カーボンブラックと黒鉛）の量は2.5重量%であった。

【0030】これとは別に、メソカーボンマイクロピブ5重量部を、あらかじめポリフッ化ビニリデン5重量部をN-メチルピロリドンに溶解させておいた溶液に加えて混合して負極合剤含有ペーストを調製した。得られた負極合剤含有ペーストを厚さ $10\mu\text{m}$ の銅箔からなる負極集電体の両面に塗布し（ただし、作製後の負極をセパレータを介して正極と巻回した巻回構造の電極積層体において、正極と対向しない最外周部の外面側には負極合剤含有ペーストを塗布しなかった）、乾燥して負極合剤層を形成し、その後、ローラプレス機により加圧して調平し、所定大きさに切断後、リード体を溶接して、帯状の負極を作製した。

【0031】つぎに、上記の正極と負極のそれぞれに集電タブを取り付け、それらの正極と負極を厚さ $20\mu\text{m}$ の微孔性ポリエチレンフィルムからなるセパレータを介して重ね、渦巻状に巻回した後、扁平状になるように加圧して扁平状巻回構造の電極積層体とした。絶縁テープを取り付け、外寸が $5\text{mm}\times 30\text{mm}\times 48\text{mm}$ の角形の電池ケース（厚み（奥行き） 5mm 、幅 30mm 、高さ 48mm の角形の電池ケース）内に挿入し、リード体の溶接と封口用蓋板の電池ケースの開口端部へのレーザー溶接を行い、封口用蓋板に設けた電解液注入口から前記の電解液を電池ケース内に注入し、電解液がセパレータなどに充分に浸透した後、電解液注入口を截止して閉閉状態にした後、予備充電、エイジングを行い、図1に示すような構造で図2に示すような外観を有する角形の非水二次電池を作製した。

【0032】ここで図1～2に示す電池について説明すると、正極1と負極2は積層のようにセパレータ3を介して渦巻状に巻回した後、扁平状になるように加圧して扁平状巻回構造の電極積層体6として、角形の電池ケース4に上記電解液とともに収容されている。ただし、図1では、煩雑化を避けるため、正極1と負極2の作製にあたって使用した集電体としての金属箔や電解液などは図示していない。

【0033】電池ケース4はアルミニウム合金製で電池の外装材となるものであり、この電池ケース4は正極端子を兼ねている。そして、電池ケース4の底部にはポリテトラフルオロエチレンシートからなる絶縁体5が配設され、前記正極1、負極2およびセパレータ3からなる扁平状巻回構造の電極積層体6からは正極1および負極2のそれぞれ一端に接続された正極リード体7と負極リード体8が引き出されている。また、電池ケース4の開口部を封口するアルミニウム合金製の蓋板9にはポリプロピレン製の絶縁パッキング10を介してステンレス鋼製の端子11が取り付けられ、この端子11には絶縁体12を介してステンレス鋼製のリード板13が取り付けられている。

【0034】そして、この蓋板9は上記電池ケース4の開口部に挿入され、両者の接合部を溶接することによって、電池ケース4の開口部が封口され、電池内部が密閉されている。

【0035】この実施例1の電池では、正極リード体7を蓋板9に直接溶接することによって電池ケース4と蓋板9とが正極端子として機能し、負極リード体8をリード板13に接続し、そのリード板13を介して負極リード体8と端子11とを導通させることによって端子11が負極端子として機能するようになっているが、電池ケース4の材質などによっては、その正負が逆になる場合もある。

【0036】図2は上記図1に示す電池の外観を模式的に示す斜視図であり、この図2は上記電池が角形電池であることを示すことを目的として図示されたものであって、この図2では電池を概略的に示しており、電池の構成部材のうち特定のものを図示していない。また、図1においても、電極積層体の内周側の部分は断面にしている。

【0037】実施例2
1、3-ブロパンスルホン含有させなかった以外は実施例1と同様に電解液を調製し、その電解液を用いた以外は実施例1と同様に角形の非水二次電池を作製した。

【0038】比較例1
シクロヘキシルベンゼンを含有させなかった以外は実施例1と同様に電解液を調製し、その電解液を用いた以外は実施例1と同様に角形の非水二次電池を作製した。

【0039】比較例2
ビフェニルを含有させなかった以外は実施例1と同様に電解液を調製し、その電解液を用いた以外は実施例1と同様に角形の非水二次電池を作製した。

【0040】上記実施例1～2および比較例1～2の電池を、室温、1CmAで3.0Vまで放電させ、1Cの定電流で電池電圧が4.2Vに達するまで充電し、さら

に4.2Vの定電圧で2.5時間充電した後、0.2CmAで3.0Vまで放電させて放電容量を測定した。その放電容量を電極積層体の断面積（電極、セパレータ、タブの体積の総和）で割って電極積層体の単位体積当たりの放電容量（mAh/cm³）を求めた。その結果を表1に示す。なお、上記のように4.2Vまで充電したときの正極電位はLi基準で4.3Vであった。

【0041】過充電時の安全性については、以下に示すように試験を行った。まず、電池を1CmAの定電流で電池電圧が4.2Vに達するまで充電し、さらに4.2Vの定電圧で2.5時間充電した後、6Vを上限電圧として0.5A、1A、2A、5Aの電流値で過充電した。その過充電時に、電池の表面温度が35℃以下であった最大電流を過充電安全電流値とした。その結果を表1に示す。

【0042】また、貯蔵特性については、以下に示すように試験を行った。まず、電池を25℃で1CmAの定電流で電池電圧が4.2Vに達するまで充電し、さらに4.2Vの定電圧で2.5時間充電した後、1CmAで3.0Vまで放電させた。その後、1CmAの定電流で4.2Vまで充電し、さらに4.2Vの定電圧で2.5時間充電し、電池の厚みを測定した。その後、60℃の恒温槽に20日間貯蔵した後、電池の厚みを測定し、電池厚みの変化率を下記の式により求めた。その結果を表1に示す。

【0043】電池厚みの変化率（％）＝（（貯蔵後の電池厚み）÷（貯蔵前の電池厚み）×100）－100

【0044】さらに、前記実施例2において、電解液中に含有させた添加剤の酸化電位についても調べた。その測定は電位ステップ法により以下に示すように行った。作用極に直径0.3mmの白金線を用い、対極および参照極にリチウムを用い、装置としては充放電装置（TOSCATE-3100U（商品名）、東洋システム社製）を用いた。測定条件は、リチウム基準で3Vから上限電流0.2mAの定電流充電を行い、電流値が5μAになった場合に次の電圧に上昇させた。なお、電解液としては、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートの体積比が1:2の混合溶媒にLiPF₆を1.2mol/Lに相当溶解させ、添加剤を1重量％溶解させたものを用いた。そして、電流値が5μA以下にならない電位を酸化電位とした。上昇電位値は0.03Vであった。その結果、シクロヘキシルベンゼンの酸化電位は4.62Vであり、ビフェニルの酸化電位は4.54Vであった。

【0045】

【表1】

	電極積層体の単位体積当りの放電容量 (mAh/cm ³)	過充電安全電流値 (A)	貯蔵による電池厚みの変化率 (%)
実施例1	151	5以上	6.1
実施例2	151	5以上	8.2
比較例1	150	0.5	8.3
比較例2	150	5以上	10.2

【0046】表1に示すように、実施例1～2の電池は、シクロヘキシルベンゼンを含有せなかった比較例1の電池に比べて、過充電安全電流が10倍以上大きく、過充電時の安全性が高く、また、ビフェニルを含有せなかった比較例2の電池との対比から明らかなように、60℃という高温での貯蔵においても、電池の膨れを抑制することができていた。そして、実施例1～2の電池の中で特性を比較すると、1、3-プロパンスルトンを含有させた実施例1の電池の方が1、3-プロパンスルトンを含有せなかった実施例2の電池より高温貯蔵による電池の膨れをより速切に抑制することができた。

【0047】また、比較例1～4の電池についても言及しておく、シクロヘキシルベンゼンを含有せなかった比較例1の電池では、過充電安全電流が小さく、過充電の安全性が低く、また、ビフェニルを含有せなかった比較例2の電池では、高温での貯蔵により電池膨れの増加が認められた。なお、電極積層体の単位体積当たりの放電容量について、いずれも150mAh/cm³という高容量であり、本発明では、そのような高容量の非水二次電池において、過充電時の安全性を高め、高温貯蔵特性を向上させることができた。

【0048】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、過充電時の安全性が高く、かつ高温貯蔵特性が優れた非水二次電池を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

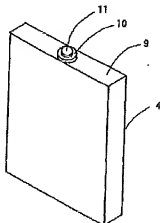
【図1】本発明に係る非水二次電池の一例を模式的に示す図で、(a)はその平面図、(b)はその部分縦断面図である。

【図2】図1に示す非水二次電池の斜視図である。

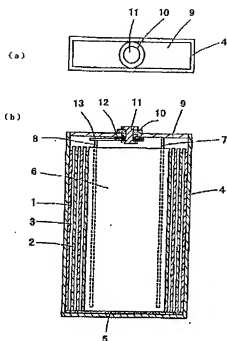
【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 電池ケース
- 5 絶縁体
- 6 電極積層体
- 7 正極リード体
- 8 負極リード体
- 9 蓋板
- 11 端子
- 12 絶縁体
- 13 リード板

【図2】



【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 坂田 英昭
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内
(72)発明者 上制 泰樹
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内
(72)発明者 安部 浩司
山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部
興産株式会社宇部ケミカル工場内

(72)発明者 植木 明
山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部
興産株式会社宇部ケミカル工場内
Fターム(参考) 5H029 A104 A112 A002 A003 A005
AL02 AL06 AL07 AL08 AM00
AM02 AM03 AM04 AM05 AM07
AM16 B102 B104 B114 H101
5H050 A003 A010 A015 B017 C002
C005 C008 C009 C011 C002
C007 C008 C009 B010 E009
E010 H001